



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1997687 B

(45) 授权公告日 2010.06.02

(21) 申请号 200580020645.0

(22) 申请日 2005.04.12

(30) 优先权数据

102004019294.4 2004.04.21 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.12.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2005/003820 2005.04.12

(87) PCT申请的公布数据

W02005/103114 DE 2005.11.03

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 J·柯克霍夫 T·科尼格

K·科尔格鲁伯 S·库哈林

D·范梅尔文尼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 温宏艳 林森

(51) Int. Cl.

C08G 64/40(2006.01)

C08F 6/10(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1420895 A, 2003.05.28, 说明书第3页第26至29行, 实施例2.

US 5684087 A, 1997.11.04, 说明书第3栏第3行至第7栏第28行, 图2.

CN 1496997 A, 2004.05.19, 说明书第3页第13行至第8页第17行, 实施例3.

CN 1347335 A, 2002.05.01, 说明书第2页第3行至第4页第28行.

CN 1297367 A, 2001.05.30, 说明书第3页第5至15行.

审查员 安娜

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 2 页

(54) 发明名称

生产聚碳酸酯的方法

(57) 摘要

本发明描述了从有机溶剂中的溶液中分离由相界面方法生产的聚碳酸酯的方法, 该方法包括以下步骤: (a) 蒸发有机溶剂直至聚碳酸酯含量达到 90 ~ 99.95wt%; (b) 任选地将在步骤 (a) 获得的熔体与一种发泡剂混合; (c) 通过将熔体经过进料孔喂入到分离容器中使从 (a) 以及任选地 (b) 获得的熔体脱气。本发明方法的特征在于, 在步骤 (b) 的脱气中, 熔体被进料孔细分为 0.1 ~ 20kg/h 的部分流, 而在刚进入进料孔时, 具有至少 1bar 的挥发性组分的过饱和, 以及 250℃ ~ 340℃ 的温度, 其中分离容器中的压力介于 0.1 ~ 20mbar。

1. 从有机溶剂中的溶液中分离由相界面方法生产的聚碳酸酯的方法,该方法包括以下步骤:

- (a) 蒸发有机溶剂直至获得 90 ~ 99.95wt% 的聚碳酸酯含量,
- (b) 任选地将在步骤 (a) 获得的熔体与一种发泡剂混合,
- (c) 通过将从 (a) 或从 (b) 获得的熔体经过进料孔喂入到分离容器中使该熔体脱气,其特征在于,

在步骤 (c) 的脱气中,熔体被进料孔细分为 0.1 ~ 20kg/h 的部分流,而在刚进入进料孔时,具有至少 1bar 的挥发性组分的过饱和,以及 250°C ~ 340°C 的温度,其中分离容器中的压力介于 0.1 ~ 20mbar,采用该方法将达到以总质量为基准计,小于 250ppm 的总挥发性组分的低的残余含量。

2. 权利要求 1 的方法,其特征在于,在按照步骤 (c) 脱气前,从 (a) 获得的熔体与发泡剂在步骤 (b) 中进行混合。

3. 权利要求 2 的方法,其特征在于,发泡剂在按照步骤 (c) 刚进入进料孔时是完全溶解的。

4. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的方法,其特征在于,在步骤 (c) 的分离容器中的停留时间最多是 10min。

5. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的方法,其特征在于,基本水平布置的导流元件,设置在分离容器中。

6. 权利要求 5 的方法,其特征在于,所述导流元件是金属丝。

7. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的方法,其特征在于,熔体在步骤 (a) 与 (b) 和 / 或 (b) 与 (c) 之间被加热。

8. 权利要求 1 ~ 3 中任一项的方法,其特征在于,熔体在进入到进料孔中以后被加热。

生产聚碳酸酯的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种分离由相界面方法生产的聚碳酸酯的方法,其包括蒸发聚碳酸酯在有机溶剂中的溶液并脱气。

背景技术

[0002] 采用相界面法合成聚碳酸酯的方法描述在各种文献中,特别是在,例如, Schnell, “聚碳酸酯的化学与物理”,《聚合物综述 (PolymerReviews)》,卷 9,国际科学出版社,纽约,伦敦、悉尼,1964, pp. 33 ~ 70。

[0003] 在相界面法中,双酚(或各种双酚的混合物)的二钠盐在水-醇溶液(或悬浮液)中在形成第二相的惰性有机溶剂或溶剂混合物的存在下进行光气化反应。生成并主要存在于有机相中的低聚碳酸酯借助适当催化剂的作用发生缩合,生成溶解在有机相中的高分子量聚碳酸酯。最后,将有机相分离。

[0004] 于是,必须将聚碳酸酯从有机相中分离出来。目前浓缩聚碳酸酯溶液和分离聚碳酸酯的方法在专利文献和教科书中做了描述并且是本领域技术人员公知的。聚碳酸酯从溶液中的分离优选通过加热或抽真空蒸发溶剂来实施。该方法要求使用高沸点($> 100^{\circ}\text{C}$)溶剂,例如,氯苯,以便在溶剂蒸发以后直接获得熔体相。为改善反应期间聚合物在溶剂中的溶解度,也采用 1 或多种高沸点溶剂与低沸点化合物二氯甲烷的混合物。典型地,二氯甲烷对高沸点溶剂的重量比为约 1 : 1。

[0005] 另一种可能是注入加热的气体,特别是水蒸气,以赶出挥发性组分。在此种情况中,聚碳酸酯溶液与载气一起喷雾并形成固体,尤其是水润湿的悬浮体形式的聚碳酸酯。其它分离方法包括结晶和沉淀以及加热固体相中的残余溶剂。最后一种方法要求采用二氯甲烷作为溶剂,借此可达到约 2ppm 二氯甲烷的挥发性组分残余含量。

[0006] 特别是残留含量的二氯甲烷会干扰聚碳酸酯,因为在后加工过程中二氯甲烷将与残余水分一起放出盐酸,从而能导致聚碳酸酯变色和造成设备的腐蚀。

[0007] 在公知的蒸发,或者还有闪蒸的方法中,聚碳酸酯溶液在略微超压下反复加热至沸点以上的温度,随后这些过热的溶液减压至处于低于溶液蒸气压的压力下的容器中。溶剂的蒸发和闪蒸可利用各种不同的方法、设备和机器实施,例如,排气挤出机、薄膜蒸发器或摩擦压实装置。聚碳酸酯溶液基于设备的蒸发的传统方法乃是本领域技术人员公知的。例如,过热溶液可减压至一端连接分离器的加热盘管蒸发器中。就此而论可能有利的是,该方法分几个阶段实施。另外,在某些情况下溶液在立式列管式热交换器中进行多段浓缩的方法也是公知的。

[0008] 为了达到特别低的残余含量,最终脱气阶段可能要采用挤出蒸发器。在这种情况下,聚合物熔体在分离器中在真空和高温下成形为细线料并借此放出溶剂。挤出蒸发技术的缺点是,高效的脱气只能由稳定的线料来保证,即,线料在设备内不得断头。线料的稳定性受到聚合物溶液的粘度的影响。过低的粘度可能导致线料断裂,这又意味着就温度和残余挥发性组分的进口含量而言的操作参数的限制。除了对粘度的负面影响之外,过高的挥

发性组分进口浓度对可达到的脱气程度直接产生负面影响，因为传质纯粹由扩散决定。但是，可用于传质的表面却被线料的几何形状固定了。为产生线料所需要的熔体分配器的巨大面积又要求大型昂贵设备。

[0009] 从现有技术还得知，聚合物后加工的最终脱气步骤可在加或不加夹带剂的发泡条件下进行。基于泡沫脱气原理的热塑性聚合物基于设备的脱气方法在现有技术是现成的。然而，这类方法常常具有以下缺点，即，必须抽走非常大量的气体，否则就达不到足够低的残余含量。再者，文献中所描述的方法常常在产量 (Durchsatz) 以及聚合物类型和粘度，乃至在相应脱气阶段进口处的挥发性组分进口浓度等方面缺乏灵活性。

[0010] EP-A 200368 描述苯乙烯聚合物的两段泡沫脱气方法。该方法基于以下事实，将聚合物溶液中的溶剂数量调节到足够大以致能引发起泡。

[0011] EP-A 914355 描述在聚合物溶液中混入难溶性分散剂，随后进行在发泡条件下的减压，进入到处于低压下的分离器中。文中所描述的方法被用来借助发泡剂分离容易挥发的溶剂。易挥发分离剂不完全溶解但能分散。

[0012] DE-A 10015862 描述一种从聚酰胺中去除挥发性组分的多段方法。在最后脱气阶段之前，为此目的的发泡剂，例如，氮气、二氧化碳或水利用静态混合器被分散并借此部分地溶解。聚酰胺熔体随后在立式列管式热交换器或环路蒸发器或者在二者的组合中减压到低压下的脱气容器中。熔体自上面流到其表面上去的金属丝环路保证停留时间的延长从而能较好地脱气。

发明内容

[0013] 本发明的目的是提供一种分离由相界面法生产的聚碳酸酯的方法，其中获得一种溶解在有机溶剂中的聚碳酸酯。采用该方法将达到小于 250ppm，优选小于 100ppm，特别优选小于 25ppm，以总质量为基准计，的总挥发性组分的低的残余含量。挥发性组分应理解为涵盖溶剂如一氯苯和二氯甲烷、对应的未反应单体，例如，BPA 以及其挥发性低聚物如二聚体、三聚体和四聚体。特别是，该方法应能将反应中使用的二氯甲烷清除到低于 2ppm 的水平，并生产出二氯甲烷含量低于 0.5ppm，优选不含二氯甲烷的产物。

[0014] 该方法应具有就产量以及聚碳酸酯类型和粘度，乃至就各个脱气阶段进口处的挥发性组分进口浓度等方面而言的高度灵活性。灵活性是指，就此而论，在保持质量的条件下，在装置中可改变上面提到的诸参数和产物性能，而不需要复杂的设备切换或停车。换句话说，不论进料条件如何，都将达到恒定质量。

[0015] 本发明涉及从有机溶剂中的溶液中分离由相界面方法生产的聚碳酸酯的方法，所述方法包括以下步骤：

[0016] (a) 蒸发有机溶剂直至获得 90 ~ 99.95wt% 的聚碳酸酯含量，

[0017] (b) 任选地将在步骤 (a) 获得的熔体与一种发泡剂混合，

[0018] (c) 通过将熔体经过进料孔喂入到分离容器中使从 (a) 以及任选地 (b) 获得的熔体脱气，

[0019] 其特征在于，

[0020] 在步骤 (c) 的脱气中，熔体被进料孔细分为 0.1 ~ 20kg/h 的部分流，而在刚进入进料孔时，具有至少 1bar 的挥发性组分的过饱和，以及 250℃ ~ 340℃ 的温度，其中分离容

器中的压力介于 0.1 ~ 20mbar。

[0021] 按照本发明方法的步骤 (a), 聚碳酸酯在有机溶剂中的溶液 (以下简称为聚碳酸酯溶液) 首先蒸发到聚碳酸酯的含量达到 90 ~ 99.95wt% 的程度。由此得到的聚碳酸酯溶液实际上也就是聚碳酸酯熔体的同义词。步骤 (a) 可作为一步或多步骤过程, 优选作为多步骤过程实施。

[0022] 按照步骤 (a) 的蒸发聚合物溶液的传统方法乃是本领域技术人员公知的。例如, 过热溶液可减压到末端连接分离器的加热盘管蒸发器中。此种方法的例子描述在, 例如, DE 1921045A 中。就此而论有利的是, 不让浓缩段数, 或换句话说, 过热的温度段数, 变得过大, 而相反选择 2 段或 4 段方法, 正如在, 例如, EP 1094873A 中描述的那样。另外, 又已知这样一种方法, 其中聚碳酸酯溶液的预浓缩在立式列管式热交换器中进行。此类方法在某些情况下为多段方法, 描述在, 例如, DE 19835744A 中。90 ~ 99.95wt% 或更高的聚合物浓度可由此类方法达到。盘管蒸发器与列管式热交换器的组合也是可以想到的。

[0023] 从按照步骤 (a) 获得的聚碳酸酯熔体出发, 具有低含量挥发性组分的聚碳酸酯任选地按照加入发泡剂的步骤 (b) 和在至少一个发泡脱气步骤中将聚碳酸酯熔体细分为若干部分流同时还降低聚碳酸酯压力的步骤 (c) 获得。在本发明内容的范围内, 低含量挥发性组分应理解为小于 250ppm, 优选小于 100ppm, 特别优选小于 25ppm, 每种情况均以总质量为基准计, 挥发性组分的浓度。

[0024] 要按照步骤 (c) 赶出的挥发性组分包括按照相界面法的聚合反应的溶剂, 特别是一氯苯和残余含量二氯甲烷。一氯苯的质量分数在发泡脱气 (步骤 (c)) 之前, 即, 在刚进入到分离容器的进料孔时, 例如, 小于 10%。二氯甲烷的进口含量, 以质量为基准计, 例如, 小于 5%。聚碳酸酯生产使用的其它可能的溶剂乃是本领域技术人员公知的, 例如, 乙苯、甲苯或二甲苯, 它们, 若存在的话, 也必须清除到低残余含量。另外, 聚碳酸酯熔体含有其比例同样也可用本发明方法降低的残余单体或挥发性低聚物。

[0025] 为在步骤 (c) 中引发聚碳酸酯熔体的发泡从而达到特别有效的脱气, 在聚碳酸酯熔体中必须存在足够数量溶剂。因此, 具有挥发性组分的聚碳酸酯熔体在刚进入到进料孔中时的过饱和应至少是 0.1bar, 优选至少 0.5bar, 特别优选至少 1bar。过饱和的定义是在刚进入到进料孔中时所有挥发性组分的蒸气压与分离容器 (以下亦称作分离器或脱气容器) 内压力之间的差值。该蒸气压是聚合物熔体中存在的所有组分分压之和, 取决于温度和挥发性组分的浓度。

[0026] 脱气的成功与过饱和究竟是仅由存在于熔体中的溶剂产生的抑或另外还加入发泡剂基本上无关。温度和挥发性组分的浓度是蒸气压的决定性因素。如果所要求的蒸气压能简单地由聚碳酸酯熔体中的残留溶剂产生, 则发泡剂的使用可省去。

[0027] 如果在聚碳酸酯熔体中存在的溶剂数量不够, 即, 如果单独溶剂的蒸气压太低, 则为在聚碳酸酯熔体中造成必要的蒸气压须加入发泡剂。因此, 在本发明方法的一种实施方案中, 由步骤 (a) 获得的熔体与发泡剂按照步骤 (b) 进行混合, 然后再按照步骤 (c) 进行脱气。

[0028] 该发泡剂一般是一种具有高蒸气压的易挥发物质。聚碳酸酯熔体的发泡由发泡剂的高蒸气压引发。该泡沫导致表面面积的巨大增加, 这对于脱气是有利的。另外, 存在于聚合物中的残余溶剂或分离器气相中的其它挥发性组分的分压被降低, 从而在原理上将达到

较低的挥发性组分残余含量。

[0029] 作为发泡剂,优选采用惰性气体或惰性液体或惰性气体和 / 或液体的混合物作为发泡剂。合适的发泡剂的例子是氮气、二氧化碳、水、甲烷和氦气。特别优选采用水、二氧化碳或氮气作为发泡剂,最特别优选采用氮气。

[0030] 在本发明范围内还发现,如果该泡沫脱气,不论加入或不加入发泡剂,接连进行若干次,则脱气的彻底程度将明显改善。就此而论,所需要的过饱和度必须在每一个脱气阶段得到保证。需要的话,步骤 (b) 的发泡剂可在每个泡沫脱气步骤 (c) 之前加入。如果脱气在几个阶段中实施,则必须小心保证总停留时间应维持得短,以防止不期望的变色或降解。短停留时间可通过恰当的设备构型达到。如果泡沫脱气在几个阶段中实施,各个阶段不一定按照完全一样的方式实施。视具体应用场合而定,即,视产量、产物粘度和温度而定,各个段可以在就其部分流的实施或分割、发泡剂的用量、温度,和进料孔的直径而言不同的条件下实施。

[0031] 发泡剂在步骤 (b) 中被分布在聚碳酸酯熔体中。静态混合器优选地被用于发泡剂的分布和溶解。针对高度粘稠聚碳酸酯熔体混合用的静态混合器的传统改造方法在现有技术中是早就公知的。静态混合器优选地具有 SMX 混合器的结构,该结构详细描述在,例如,Amo Signer, Statisches Mischen in der Kunststoffverarbeitung und-herstellung, Plastverarbeiter 11(43),1992 中。按照 EP 947239A 或 US 6394644B 的静态混合器也优选使用。特别优选那些其自由内径沿着混合器的长度由于各种不同混合元件而不断变化的 SMX 混合器,其中更特别优选自由内径以,例如,级联式或阶梯的方式沿材料穿过混合器流动的方向缩小。

[0032] 为改善发泡剂在聚碳酸酯熔体中的分散和溶解,静态混合器内的压力可借助适当装置如保压阀或节流阀来提高。本领域技术人员公知,通过提高压力,较大数量挥发性物质可溶解在熔体中。

[0033] 聚碳酸酯熔体在按照步骤 (c) 刚进入进料孔中在减压之前的状态,即,一或多相的存在,是决定脱气的成功和工艺稳定性的关键。特别好的脱气效果是当全部挥发性组分,包括发泡剂,在减压前完全溶解时达到的。完全溶解,在本发明的内容范围内,意味着,含有溶剂和外加发泡剂的聚碳酸酯熔体形成单一相混合物。于是,在聚碳酸酯熔体刚进入进料孔中时其中不存在任何气泡或液滴。

[0034] 特别是,混入的发泡剂应完全溶解。发泡剂的数量、压力和温度,就此而论应选择为使发泡剂完全溶解在聚碳酸酯熔体中。特定数量发泡剂完全溶解所需要的压力和温度取决于所述发泡剂的类型。本领域技术人员公知,在给定聚碳酸酯熔体温度的情况下,可溶解的最高发泡剂数量随压力的提高而增加。这对于聚碳酸酯熔体中包含的其它挥发性组分也成立。

[0035] 发泡剂应选择那些,哪怕少量也足以在卸压后,导致聚碳酸酯熔体在刚加入进料孔后就剧烈发泡的发泡剂。在本发明方法范围内,少量指的是在聚碳酸酯熔体中加入 0.01 ~ 1 质量%发泡剂,优选 0.02 ~ 0.5 质量%,特别优选 0.05 ~ 0.3 质量%,以聚合物质量为基准计。尽管发泡剂数量如此少,减压仍可伴随聚碳酸酯熔体的发泡成功地发生。

[0036] 在调节好的发泡剂在熔体中的浓度和脱气阶段 (c) 进料孔进口处的主导温度下,发泡剂的蒸气压介于 0.1 ~ 100bar,优选 0.5 ~ 60bar,特别优选 1 ~ 40bar。

[0037] 发泡剂混入之前、期间或以后,聚碳酸酯熔体可加热或冷却,优选加热。温度的提高意味着挥发性组分较高的蒸气压,其结果是,在随后的脱气中气泡的形成得到促进,挥发性组分的分离更容易成功地发生。用于加热或冷却聚合物熔体的合适的设备,例如,列管式热交换器、板式热交换器或者带静态混合器的热交换器,乃是本领域技术人员公知的。

[0038] 优选的是,从发泡剂的加入点到按照步骤(c)的进料孔进入点的熔体温度变化应不大于 100°C ,优选不大于 90°C 。聚碳酸酯熔体在进料孔进入点的温度优选介于 $250^{\circ}\text{C}\sim 340^{\circ}\text{C}$,特别优选 $260^{\circ}\text{C}\sim 320^{\circ}\text{C}$ 。在进入到进料孔以后直至进入脱气容器之间聚碳酸酯熔体的进一步加热也是可能的,如果采用,例如,用可加热管作为进料孔和减压装置的话。优选的是,进料孔的进入点与分离容器的进入点之间的温差不大于 100°C ,特别优选不大于 80°C 。

[0039] 按照步骤(c)聚碳酸酯熔体通过进料孔以 $0.1\sim 20\text{kg/h}$,优选 $0.125\sim 10\text{kg/h}$,特别优选 $0.15\sim 5\text{kg/h}$ 的部分流形式被引入到分离容器中。

[0040] 聚碳酸酯熔体在分离容器中在 $0.1\sim 20\text{mbar}$ 的低压下减压,优选在 $0.3\sim 10\text{mbar}$,特别优选在 $0.5\sim 5\text{mbar}$ 下。聚碳酸酯熔体在刚进入到脱气容器时的温度,按照本发明,介于 $250^{\circ}\text{C}\sim 360^{\circ}\text{C}$,优选 $260^{\circ}\text{C}\sim 340^{\circ}\text{C}$,特别优选 $270^{\circ}\text{C}\sim 320^{\circ}\text{C}$ 。

[0041] 聚碳酸酯熔体从上面通过进料孔被引入到分离容器中。进料孔因此应位于分离容器的上部区域。进料孔,特别优选布置在1个平面(Ebene),尽管它们也可布置在分离容器的上部区域中的不同平面。

[0042] 进料孔起到减压装置的作用。此种减压装置的主要设计准则是由它们产生的压力损失。该压力损失根据本身又取决于产物类型的聚合物熔体粘度、温度及挥发性组分和发泡剂的浓度,以及减压装置的产量以及几何参数来计算。钻孔直径、聚碳酸酯熔体的质量流率、粘度和压力损失之间的关系乃是本领域技术人员公知的。当计算压力损失时,本领域技术人员可忽略夹带剂的影响,因此可以按照技术上公知的定律设计。压力损失应调节到使进入进料孔之前的绝压高到足以防止在进入进料孔之前发泡的程度。发泡只有在进入到进料孔以后才发生。

[0043] 合适的进料孔是,例如,板(亦称作喷孔板)中的钻孔或狭缝,以下称作喷孔。喷孔优选地设计成在喷孔板中的钻孔。该板原则上可具有任何合适的厚度。

[0044] 在本发明方法的优选实施方案中,聚碳酸酯熔体的部分流在每种情况中被导流向穿过水平布置的板中的喷孔。钻孔的末端直接开在处于低压的分离容器中。优选地,喷孔直径是 $0.8\sim 5\text{mm}$,特别优选 $1\sim 4\text{mm}$ 。

[0045] 管子也可用作进料孔。优选的是,管子垂直地排列,而聚碳酸酯熔体自上而下流经管子。优选的管径是 $4\sim 20\text{mm}$,特别优选 $5\sim 15\text{mm}$ 。

[0046] 在本发明方法的另一种优选的实施方案中,管子被用作热交换器(**Wärmeübertragers**)或热换热器。为此目的,它们排列成,特别是,平行管束的形式并被传热介质包围着,优选液体传热油或凝结水蒸气或传热油蒸汽。管子的长度优选介于 $300\sim 2500\text{mm}$,特别优选 $500\sim 2000\text{mm}$ 。

[0047] 于是,列管式热交换器的管子末端直接开在分离容器上。各根管子应设计成使聚碳酸酯熔体刚进入列管式热交换器中时尚不发泡。管子可由喷孔变得更狭窄以便维持规定的压力损失。单根管内的压力损失,就此而论,取决于聚碳酸酯的状态、温度和管子的进口

和出口、产量和挥发性组分分别在管子进口和出口处的比例。聚合物泡沫仅在管子通往分离器的外侧,即,分离容器的进料孔处才发泡。就此而论,管子的直径优选介于4~20mm,特别优选5~15mm。用于增加压力损失的喷嘴的直径介于0.8~5mm,优选1~4mm。每根管的质量流率是0.1~20kg/h。

[0048] 本发明方法采用列管式热交换器的实施提供了加热或冷却聚合物熔体的优选方法,正如此前进一步讨论的。

[0049] 进料孔彼此的间距,从中点到中点测定,因此也就是刚进入到分离容器后部分流的间距,是5~50mm,优选10~40mm,特别优选15~25mm。

[0050] 聚碳酸酯熔体在分离容器中的停留时间必须,一方面,足够长以便允许充分的脱气。另一方面,该停留时间又不能过长以便使它不影响聚碳酸酯的产品质量。聚碳酸酯熔体在步骤(c)的分离容器中的停留时间优选最长10min,特别优选最长5min。

[0051] 在本发明方法的另一种实施方案中,停留时间可通过导流元件予以影响。导流元件具有延长停留时间而同时增加聚碳酸酯熔体表面的功能。

[0052] 导流元件可由,例如,钻孔金属板、异型金属板、金属丝、金属丝网、连接链、任意断面的窄金属条等组成,并且优选地沿基本上水平排列。此种导流元件的例子描述在,例如,DE-A 10144233 或在EP-A1095960 中。特别优选的是导流元件作为在分离容器中沿基本水平方向布置的金属丝。聚碳酸酯熔体的脱气借此而明显改善却不发生有害的聚碳酸酯逆向裂解。

[0053] 金属丝可因此以任何要求的方式排列,只要金属丝不彼此接触并且基本上水平地排列。就本发明的内容而言,“基本上水平地”指的是与水平方向最大偏离为20°。具体地说,2或更多根金属丝不应彼此接触,例如,通过交叉。多根金属丝可以,例如,设置在几个平面上,其中不论同一平面的金属丝抑或不同平面的金属丝都不彼此接触。如果多根金属丝设置在一个平面上,则它们可彼此基本平行地排列。具体地说,一个平面上的金属丝应具有最大20°角。如果,进而,金属丝设置在几个平面上,则不同平面的金属丝可排列成彼此相交任意角度。优选的是,不同平面的金属丝可排列成相交最大180°角,特别优选30°~150°,更特别优选70°~110°。如果某一平面的个别金属丝不是平行地夹紧的,则不同平面的金属丝的旋转角应按照该角的平分线固定。

[0054] 优选的金属丝的直径介于1mm~5mm,特别优选2mm~4mm。

[0055] 基本平行排列的金属丝,优选地被夹紧在分离容器彼此相对器壁之间,这样做的优点是,有效的表面再生以及由此,使气体空间与聚碳酸酯熔体之间良好传质得以发生,其中在金属丝的金属材料与聚碳酸酯熔体之间接触面积达到最小。在最不期望的情况下,在垂直排列的金属丝上可能形成大量高度粘稠聚碳酸酯熔体的积累,即,聚碳酸酯熔体在金属丝上形成堵塞。这导致不期望的停留时间分布或聚合物的降解。这两种情况都可能对产品质量不利。还有,现已从实验中发现,由金属丝制成的网络、筛网、织物之类,正如在,例如,EP-A 1095960 中描述的,趋于在金属丝节点形成聚碳酸酯熔体的大堵塞块并导致聚合物的降解。被水平夹紧的金属丝另外还能产生泡沫线料的良好分布,并因此,与金属板之类相比,有效地扩大传质表面。

[0056] 聚碳酸酯熔体的较高粘度,配合除此之外完全相同的导流元件,将导致较大的堵塞,较大的层厚和较长停留时间。

[0057] 聚碳酸酯熔体在分离容器中向下落入到集液池中并由适当排料装置,例如,齿轮泵或出料挤出机从那里抽走。该出料优选地用齿轮泵实施。分离容器的底部优选地设计成锥形,顶端朝下。相对于水平方向的锥角优选介于 $20^{\circ} \sim 60^{\circ}$,特别优选 $30^{\circ} \sim 45^{\circ}$ 。在产量非常大的情况下(例如,大于 12 吨/小时),可选择分离器的底部由几个锥体组成的式样,每个锥体的最低点具有自己的出料装置。

[0058] 在步骤(c)中分离出的挥发性组分可与任选存在的发泡剂分离,并被送往后加工阶段。在这里,分离出的挥发性组分,在很大程度上由方法中使用的溶剂组成,因此可循环至生产聚碳酸酯的工艺中。

[0059] 有利的是,分离出的挥发性组分不循环至生产聚碳酸酯的工艺中,如果只有少量挥发性组分在按照步骤(c)的方法中被从聚碳酸酯熔体中分离出来,例如,0.1%~0.5%的数量。必须对挥发性组分的后加工所涉及的气力和花费与循环使用的经济效益二者之间加以权衡。还有,假如由于溶剂后加工而将杂质引入到过程中,则生成的聚碳酸酯的质量,例如,在色相方面,可能受到不利影响。在按照步骤(c)的方法中分离出来的单体和低聚物的后加工和循环,鉴于其数量非常少因此是不经济的,并且此外可以影响到诸如色相之类的品质。

[0060] 发泡剂的循环和后加工,由于其用量非常少,一般是不经济的。

[0061] 按照本发明方法获得的热塑性聚碳酸酯也属于本发明范围。此类聚碳酸酯的挥发性物质残余含量(特别是一氯苯)最高 500ppm,优选最高 100ppm,特别优选最高 25ppm,以聚合物质量为基准计。二氯甲烷的残余含量最高为 5ppm,优选最高 2ppm,特别优选低于 0.5ppm(不含二氯甲烷)。

[0062] 适合在本发明方法中生产聚碳酸酯的二酚在现有技术中的多处做了描述。

[0063] 合适的二酚是,例如,氢醌、间苯二酚、二羟基联苯、双-(羟苯基)-链烷烃、双-(羟苯基)-环烷烃、双-(羟苯基)硫醚、双-(羟苯基)醚、双-(羟苯基)酮、双-(羟苯基)砜、双-(羟苯基)亚砜、 α, α' -双-(羟苯基)-二异丙基苯,以及它们的烷基化、核-取代的和核-卤化的化合物。

[0064] 优选的二酚是 4,4'-二羟基联苯、2,2-双-(4-羟苯基)-1-苯基丙烷、1,1-双-(4-羟苯基)-苯基乙烷、2,2-双-(4-羟苯基)-丙烷、2,4-双-(4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1,3-双-[2-(4-羟苯基)-2-丙基]-苯(双酚 M)、2,2-双-(3-甲基-4-羟苯基)-丙烷、双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-甲烷、2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-丙烷、双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-砜、2,4-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-甲基丁烷、1,3-双-[2-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-2-丙基]-苯和 1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚 TMC)。

[0065] 特别优选的二酚是 4,4'-二羟基联苯、1,1-双-(4-羟苯基)-苯基乙烷、2,2-双-(4-羟苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟苯基)-丙烷、1,1-双-(4-羟苯基)-环己烷和 1,1-双-(4-羟苯基)-3,3,5-三甲基环己烷(双酚 TMC)。

[0066] 在均聚碳酸酯的情况下,仅使用 1 种二酚,而在共聚碳酸酯的情况下,使用多种二酚,其中显然所使用的二酚,像合成中使用的所有其它化学品和辅助物质一样,可以含有从其具体合成、运输和贮存衍生的杂质,尽管,希望使用尽可能纯的原料。

[0067] 为调节分子量所要求的单官能链终止剂,例如,苯酚或烷基苯酚,特别是苯酚,对

叔丁基苯酚、异辛基苯酚、枯基苯酚,它们的氯碳酸酯或一元羧酸的酰氯或者这些链终止剂的混合物,可与该 1 或多种双酚化物 (Bisphenolates) 一起加入到反应中,或者替代地,在任何时刻加入到合成中,只要光气或氯化碳酸端基仍然存在于反应混合物中或者,在酰氯和氯化碳酸酯作为链终止剂的情况下,只要有足够数量正在生成的聚合物的酚端基供反应。然而,优选的是,该 1 或多种链终止剂在光气化以后,就地或者当不再存在光气但尚未计量加入催化剂的时刻加入。替代地,该链终止剂也可在催化剂之前或者与催化剂一起或平行地计量加入。

[0068] 同样地,在合成中任选地加入支化剂或支化剂的混合物。然而,一般地,支化剂在链终止剂之前加入。一般采用三酚、四酚或三羧酸或四羧酸的酰氯,或者多酚或酰氯的混合物。某些适合作为支化剂并含有 3 或多于 3 个酚羟基基团的化合物是,例如,间苯三酚、4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟苯基)-庚烯-2,4,6-二甲基-2,4,6-三-(4-羟苯基)-庚烷、1,3,5-三-(4-羟苯基)-苯、1,1,1-三-(4-羟苯基)-乙烷、三-(4-羟苯基)-苯甲烷、2,2-双-[4,4-双-(4-羟苯基)-环己基]-丙烷、2,4-双-(4-羟苯基异丙基)-苯酚、四-(4-羟苯基)-甲烷。

[0069] 某些其它三官能化合物是 2,4-二羟基苯甲酸、均苯三酸、氰尿酰氯和 3,3-双-(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶。

[0070] 优选的支化剂是 3,3-双-(3-甲基-4-羟苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶和 1,1,1-三-(4-羟苯基)-乙烷。

[0071] 聚碳酸酯的相界面合成中使用的催化剂包括叔胺,特别是三乙胺、三丁胺、三辛胺、N-乙基哌啶、N-甲基哌啶、N-异/正-丙基哌啶、季铵盐如四丁铵、三丁基苄基铵、氢氧化四乙铵、氯化四乙基铵、溴化四乙基铵、硫酸氢四乙基铵和四氟硼酸四乙基铵,以及对应于这些铵化合物的磷鎓化合物。这些化合物在文献中被描述为典型相界面催化剂,有市售供应,并且是本领域技术人员普遍公知的。催化剂可单独、作为混合物,或者并列地和相继地加入到合成中,任选地还可在光气化之前但优选地在光气加入以后计量加入,除非采用鎓类化合物或鎓类化合物的混合物作为催化剂。在此种情况中,优选在光气计量加入之前加入。1 或多种催化剂的计量加入可以在本体中、在惰性溶剂中,优选聚碳酸酯合成所使用的溶剂中的形式,或者也可以水溶液的形式实施,而在叔胺的情况中则作为其与酸的铵盐,优选与无机酸的,特别是盐酸的铵盐加入。当采用几种催化剂时,或者当将催化剂总量分成若干部分计量加入时,当然也可采用不同的计量程序、在不同的部位或在不同的时间加入。所采用的催化剂总量介于 0.001 ~ 10mol%,以使用的双酚摩尔数为基准计,优选介于 0.01 ~ 8mol%,特别优选 0.05 ~ 5mol%。

[0072] 聚碳酸酯的合成可连续地或者间歇地进行。于是,反应可在搅拌釜中、管式反应器、循环泵反应器中或以搅拌釜级联或其组合的方式进行。就此而论,应通过采用前面提到的混合装置保证,只有当合成混合物已完全发生反应,即,当它不再含有来自光气或氯化碳酸酯的可皂化氯时才尽可能使水相与有机相分层。

[0073] 在加入光气后可能有利的是,将有机相和水相充分混合某一段时间,然后再任选地加入支化剂,只要它尚未与双酚化物一起计量加入,和加入链终止剂及催化剂。在每个计量加入步骤之后的此种后反应时间可能是有利的。此种后搅拌时间从 10s 到 60min,优选 30s ~ 40min,特别优选 1 ~ 15min。

[0074] 有机相可由溶剂或多种溶剂的混合物组成。合适的溶剂是氯化烃（脂族和 / 或芳族），优选二氯甲烷、三氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷和氯苯，及其混合物。然而，也可使用芳族烃，例如，苯、甲苯、间 / 对 / 邻-二甲苯或芳族醚如茴香醚，单独或作为与氯化烃的混合物或者外加氯化烃。合成的另一种实施方案采用不溶解而是仅溶胀聚碳酸酯的溶剂。因此，聚碳酸酯的非溶剂也可与溶剂组合使用。就此而论，作为溶剂也可使用溶于水相的溶剂如四氢呋喃、1,3-/1,4-二噁烷或 1,3-二氧戊环，如果该共溶剂组分形成第二有机相的话。

[0075] 该完全反应的、令最多仅含有痕量（< 2ppm）的氯化碳酸酯的至少两相反应混合物静置以待相分离。碱性水相循环，可能全部或者部分地，作为水相返回到聚碳酸酯合成中或者，替代地，送往排出物的后加工阶段，在此，溶剂与催化剂级分彼此分离并循环。在另一种后加工阶段的变换方案中，分离出有机杂质，特别是溶剂和聚合物残余，以及任选地在调节到特定 pH 值，例如，通过加入氢氧化钠，以后，分离出盐并可将它，例如，送往氯碱电解装置，而水相则可任选循环至合成中。

[0076] 含有聚碳酸酯的有机相此时必须进行提纯以去除所有碱性、离子的或催化剂本质的杂质。在经过 1 或多次沉降程序以后，有机相依然含有呈细液滴形式的碱性水相以及催化剂，一般为叔胺等级分。沉降程序可任选地通过将有机相送过沉降槽、搅拌容器、油水聚结分离器或分离器或其组合来加速，其中可任选地在每一个或某些分离步骤中可能利用主动或被动混合装置计量加入连接水。

[0077] 在此种碱性水相的粗分离以后，有机相利用稀酸、无机酸、羧酸、羟基羧酸和 / 或磺酸洗涤 1 或多次。优选含水无机酸，特别是盐酸、亚磷酸和磷酸或者这些酸的混合物。这些酸的浓度应介于 0.001 ~ 50wt%，优选 0.01 ~ 5wt% 的范围。

[0078] 另外，有机相以去离子水或蒸馏水反复洗涤。有机相，由于在经过各个洗涤步骤之后其中可能分散着某些水相，故借助沉降槽、搅拌釜、油水聚结分离器或分离器或其组合接受分离处理，其中在洗涤阶段之间计量加入洗涤水，任选地使用主动或被动混合装置。

[0079] 酸，优选地溶解在用于形成聚合物溶液的溶剂中，可任选地在这些洗涤阶段之间或者也在洗涤程序以后加入。氯化氢气体和磷酸或亚磷酸优选用于这一目的，并且还可任选地以混合物形式使用。

[0080] 传统添加剂和添加物质（例如，辅助物质和增强剂）可加入到按照本发明方法获得的聚碳酸酯中以改变其性能。添加剂和辅助物质的加入起到延长使用寿命（例如，水解稳定剂或分解稳定剂），改善色相稳定性（例如，热稳定剂和紫外稳定剂），简化加工（例如，脱模剂、抗粘连剂），改善使用性能（例如，抗静电剂），改善耐焰效果，影响视觉印象（例如，有机着色剂、颜料），或使聚合物性能与特定应力匹配（冲击强度改进剂、精细粉碎的无机物、纤维物质、石英粉、玻璃纤维和碳纤维）。

[0081] 附图的简要说明

[0082] 本发明在下面将借助附图更详细地加以讨论，其中

[0083] 图 1 示意地显示用于实施本发明方法的分离容器的第一种实施方案，

[0084] 图 2 示意地显示分离容器的第二种实施方案。

[0085] 在图 1 中，表示出分离容器 9，它的上部区域具有水平布置的具有进料孔 8 的板 7。分离容器 9 具有挥发性组分的出口 10 以及在下部区域指向下面的锥形出口 13，该锥体备有

出料装置 11。金属丝 12 形式的导流元件设置在分离容器 9 的内部。金属丝 12 沿基本上水平方向布置,其中在每种情况中几根金属丝 12 构成一个平面。一个平面的金属丝彼此基本上平行地排列。设有此种平行排列的金属丝 12 的几个平面(在图 1 中是 3 个的几个平面),其中 2 个上下重叠平面的金属丝沿着彼此基本上呈直角的方向排列。

[0086] 聚碳酸酯熔体通过进料管线 1 加入到分离容器 9 中。借助进料管线 2,发泡剂通过计量加料装置 3 混入到聚碳酸酯熔体中。聚碳酸酯/发泡剂混合物首先被导流通过静态混合器 4,随后通过热交换器 6。聚碳酸酯熔体通过保压阀 5 流到设有进料孔 8 的板 7 上面。借此,该熔体被分成部分流。聚碳酸酯熔体的部分流穿过进料孔 8 并进入到分离容器 9 中。在分离容器 9 的底部 13 上,脱气的聚碳酸酯熔体经过排料装置 11 被抽出。

[0087] 图 2 显示,与图 1 所示实施方案形成对照,在分离容器 9 的上部区域中的垂直布置、列管式热交换器形式的热交换器 6'。朝下的列管构成进料孔 8'。

[0088] 按照图 2,聚碳酸酯熔体经进料管线 1 喂入到分离容器 9 中。借助进料管线 2,发泡剂通过计量加入装置 3 混入到聚碳酸酯熔体中。聚碳酸酯/发泡剂混合物首先流经静态混合器 4。随后,聚碳酸酯熔体流过保压阀 5 进入到列管式热交换器 6'的进料孔 8',借此,聚碳酸酯熔体被细分为多个部分流。进料孔 8'的另一端开在分离容器 9 中。在分离容器 9 的底部 13,脱气的聚碳酸酯熔体经由出料装置 11 抽出。

具体实施方式

[0089] 实施例

[0090] 以下所描述的实验是针对按照相界面法以双酚 A 为原料生产的聚碳酸酯进行的。在所有实验中,要赶出的挥发性组分都是一氯苯,而在一个实验中则另外还有二氯甲烷。实验结果载于表 1。

[0091] 泡沫脱气步骤和任选地在混入发泡剂之前,溶剂的进口浓度在表 1 中给出。在所有通常使用发泡剂的实验中,氮气被用作发泡剂。发泡剂的分散在 SMX 型静态混合器中实施。

[0092] 熔体的状态也在表中做了规定:“一相”是指,所有挥发性组分,包括发泡剂,都完全溶解在熔体中;“两相”是指,刚一进入到进料孔时就立即呈两相混合物并且气泡或液滴已经存在于熔体中了。静态混合器中的压力可通过保压阀提高。

[0093] 进料孔前的压力被规定为熔体刚一进入到进料孔时的估计蒸气压,其中该估计值是根据刚一进入到进料孔后的挥发性组分的温度和浓度得到的。据此,可将过饱和度计算为该蒸气压与分离器内压力之间的差值。

[0094] 相对粘度是从聚合物溶液的粘度与纯溶剂的粘度之比算出的。该相对粘度一般是在 25℃二氯甲烷中以 5g 聚合物每 1L 溶剂的浓度测定的。

[0095] 在每种情况中,对静态混合器以后,即混入发泡剂以后,进入进料孔以前和刚进入到分离器时的温度均做了规定。由此可以确定在各个工艺步骤之间是否发生过任何加热。

[0096] 规定的产量(Durchsatz)是指每个进料孔的产量。进料孔用其直径和长度表征。

[0097] 内部构件或导流元件由水平布置的金属丝组成,它们按照彼此相距 10cm 的垂直距离被夹紧在分离器中的进料孔底下。表中的数值代表彼此上下依次沿水平夹紧的金属丝数目。在每种情况中,2 根一上一下布置的金属丝在水平平面内彼此转过 90°。金属丝的

直径是 4mm。

[0098] 在实验 1 ~ 3, 5 ~ 13 和 16 中, 用可加热管作为进料孔。在该实施例中, 这些管内的熔体在进入分离器之前, 相对于进料孔进口处的温度而言, 受到加热。

[0099] 实施例 4 是采用在可加热管末端的喷孔实施的。在此种情况中, 熔体在发泡剂混入点与进料孔之间受到加热。在实施例 4 中, 熔体在进料孔内, 即在喷孔本身内, 不再进一步加热。

[0100] 实施例 14 和 15 也是以加热管作为进料孔实施的, 虽然在此种情况中, 直径小得多 (4mm), 为的是产生较高压力损失, 从而维持熔体在进料孔之前作为一相存在。

[0101] 实施例 17 和 18 是用一种喷孔板实施的, 其中熔体在发泡剂混入以后不再进行加热。

[0102] 在所有实施例中, 过饱和度近似对应于进料孔处的压力, 因为在分离器内的压力在所有实验中均为 1mbar。

[0103] 根据实验 1 和 2, 过饱和度对于脱气的影响变得明显。在实验 1 中, 由于 MCB 浓度等于 1%, 0.8bar 的过饱和度太低, 无法产生有效的泡沫脱气。然而, 像在实验 2 中的 5% 的 MCB 进口浓度就足够使熔体起泡了。在这两种情况中, 熔体在进料孔以前依旧是单相的。在实验 3 中, 与实验 1 相对照, 另外加入 0.2% 氮气作为发泡剂。所产生的过饱和度进一步提高, 虽然蒸气压变得大到使熔体不再作为单相存在。与实验 2 相比, 实验 3 中的脱气效率因此而下降。在实验 4 中, 进料孔前的压力通过改变进料孔的几何参数而提高到在进料孔前重新以单相流存在的程度。其脱气比实验 3 甚至还好。

[0104] 实验 5 ~ 7 是采用 0.1% 的、非常低的 MCB 进口浓度实施的。不加发泡剂的过饱和度仅为 0.1bar。该过饱和度只能通过加入发泡剂提高, 于是, 熔体发泡, 脱气一直进行到达 17ppm MCB 的残余含量。脱气效果也由于内部构件的作用而略微改善, 正如在实验 7 中所示。

[0105] 实施例 8 ~ 10 显示出如同针对实验 5 ~ 6 已经讨论过的效果, 尽管 MCB 的进口浓度为 0.5%。发泡剂造成起泡, 以及因此有效地脱气, 而内部构件对结果的改善则很轻微。

[0106] 在实验 5 ~ 10 中, 在脱气管口的进口处的物流是单相流, 而在进料孔内的压力损失也足够大。

[0107] 实验 11 ~ 13 表示出单相性对于脱气效果的影响。在实验 12 中, 加入 0.1% 发泡剂。熔体在进料孔前仍旧是单相的。在实验 13 中, 发泡剂的用量增加到 0.5%, 借此蒸气压提高到使熔体在进料孔前就成为两相的程度。因此, 实验 13 中的残余含量比实验 12 略有增加。然而, 在实验 12 和 13 中采用发泡剂的脱气也明显地比其它条件都相同只是不加发泡剂的情况, 正如在实验 11 中展示的, 明显更有效。实验 11 ~ 13 是采用 4 根水平金属丝作为内部构件实施的。

[0108] 实验 14 和 15 是采用 4mm 直径可加热管实施的。正如在表中所示, 进料孔前, 即在管前, 的压力相应地显著高于 10mm 直径管的情况, 尽管其相对高的温度和仅 2kg/h 的较小产量。使用发泡剂的脱气在实验 15 中非常有效, 并且由于进料孔前的高压, 熔体在每种情况中均为单相。

[0109] 实验 16 显示了一种实施例, 其通过泡沫脱气, 二氯甲烷 (DCM) 也可被清除到极低残余含量的水平。其 DCM 残余含量低于 2ppm。

[0110] 实验 17 和 18 是采用不带熔体中间加热的喷孔板实施。每孔的产量是 0.15kg/h。由于发泡剂的使用,采用喷孔板也可达到挥发性组分的有效去除。

[0111] 实验表明,聚碳酸酯熔体中的挥发性组分通过泡沫脱气可以清除到非常低的残余含量。通过恰当地选择工艺参数,在温度、发泡剂和溶剂用量,以及压力损失方面,对于不同设备构造都可找到最佳调节效果。

[0112]

表 1:

实例	进口溶剂 MCB* [wt. %]	进口溶剂 DCM** [wt. %]	夹带剂 类型 [wt. %]	夹带剂 用量 [wt. %]	流体状态	产量 PC*** [kg/h]	相对 粘度	进料孔 直径 [mm]	进料孔 长度 [mm]	混合器后 温度 [°C]	进料孔 温度 [°C]	分离器 温度 [°C]	分离器进 口蒸汽压 [bar]	进料孔 压力 [bar]	分离器 压力 [mbar]	内部构 件水平 金属丝	残余含量 MCB* [ppm]	残余含量 DCM** [ppm]
1	1.0	-	-	-	单相	3	1.288	10	1150	280	280	300	0.8	10.4	1	-	126	***
2	5.0	-	-	-	单相	3	1.288	10	1150	280	280	300	3.7	4.9	1	-	10	***
3	1.0	-	N ₂	0.2	两相	3	1.288	10	1150	280	280	300	>10	2.6	1	-	45	***
4	1.0	-	N ₂	0.2	单相	3	1.31	3.5	50	280	280	300	>10	20.6	1	-	<20	***
5	0.1	-	-	-	单相	5	1.288	10	1150	295	295	315	0.1	23.5	1	-	934	***
6	0.1	-	N ₂	0.3	单相	5	1.288	10	1150	295	295	315	>15	23	1	-	17	***
7	0.1	-	N ₂	0.3	单相	5	1.288	10	1150	295	295	315	>15	22	1	10	7	***
8	0.5	-	-	-	单相	5	1.288	10	1150	295	295	315	0.4	20.6	1	-	1600	***
9	0.5	-	N ₂	0.3	单相	5	1.288	10	1150	295	295	315	>15	21.8	1	-	20	***
10	0.5	-	N ₂	0.3	单相	5	1.288	10	1150	295	295	315	>15	19.3	1	10	13	***
11	0.5	-	-	-	单相	3	1.288	10	1150	280	280	330	0.6	9.4	1	4	340	***
12	0.5	-	N ₂	0.1	单相	3	1.288	10	1150	280	280	330	>10	10.1	1	4	11	***
13	0.5	-	N ₂	0.5	两相	3	1.288	10	1150	280	280	330	>20	11.2	1	4	18	***
14	0.5	-	-	-	单相	2	1.288	4	300	310	310	315	0.5	42.9	1	-	955	***
15	0.5	-	N ₂	0.2	单相	2	1.288	4	300	310	310	315	>15	40	1	-	10	***
16	9.5	0.4	-	-	单相	5	1.288	10	1150	280	280	295	6.1	6.5	1	-	60	<2
17	0.5	-	-	-	单相	0.15	1.288	1	10	315	315	315	0.5	63	1	-	235	***
18	0.5	-	N ₂	0.2	单相	0.15	1.288	1	10	315	315	315	>15	51	1	-	30	***

* 一氯苯

** 二氯甲烷

*** 聚碳酸酯每部分流, 在减压装置中

**** 未测定

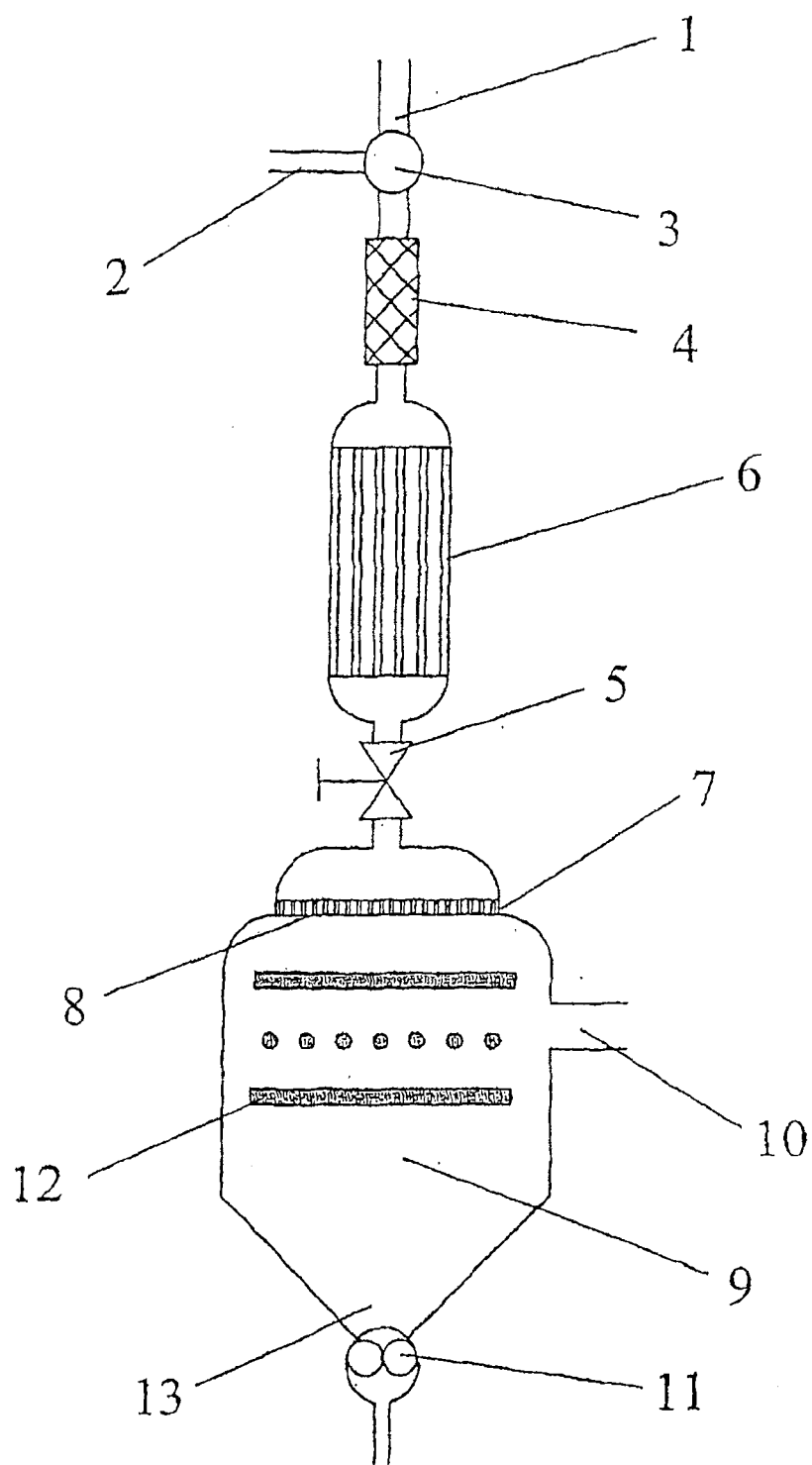


图 1

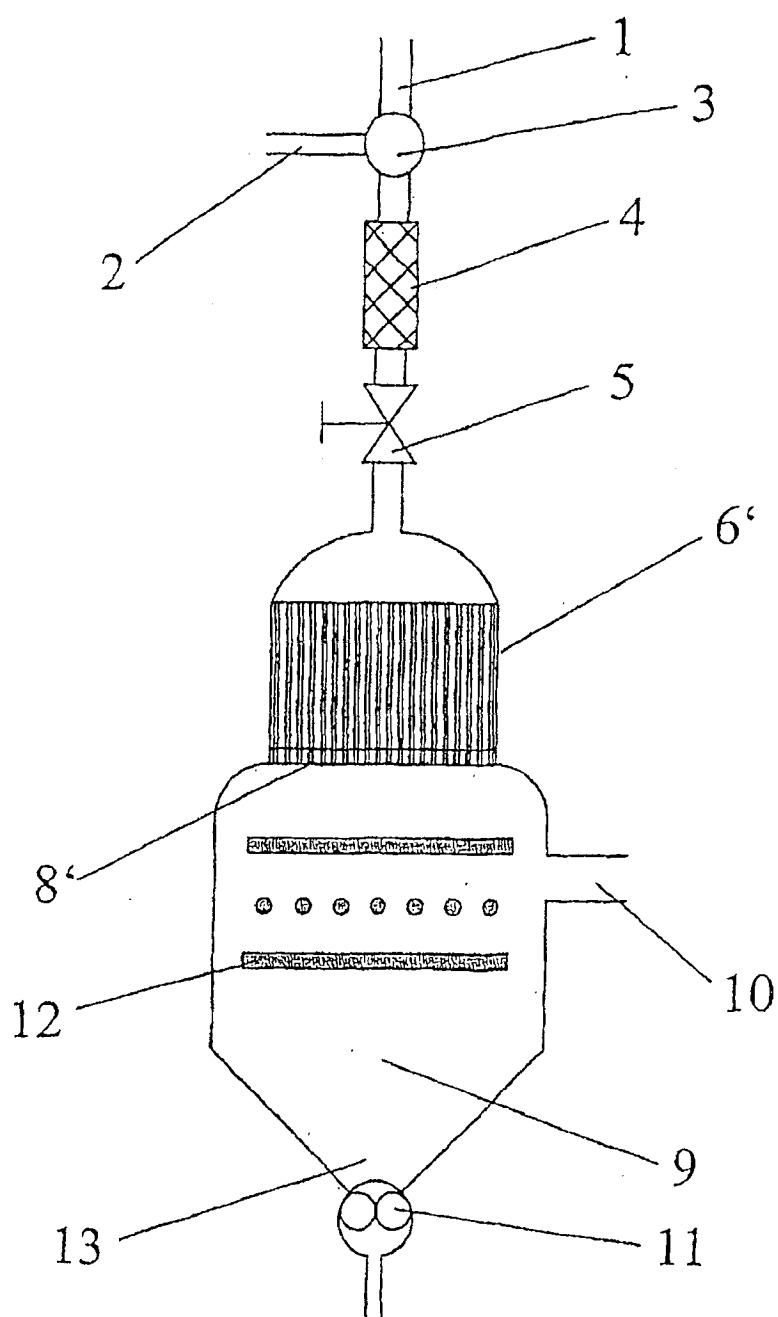


图 2